

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11721

研究課題名（和文）未利用リン酸と建設廃棄物系カルシウム塩を用いた一石三鳥アップグレードリサイクル

研究課題名（英文）Upgrade recycling with unused phosphoric acid and construction waste calcium salts.

研究代表者

高松 さおり（TAKAMATSU, Saori）

富山高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：10547855

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：下水処理プロセス等から発生する未利用リン資源と建設系廃棄物である廃石膏ボードから得た石膏粉からリン酸水素カルシウム二水和物（DCPD）およびハイドロキシアパタイト（HAp）といったリン酸カルシウムを合成し、排水中に含まれるフッ化物イオンを環境浄化剤の機能強化成分として利用する。合成したフッ素アパタイト（FAp）は悪臭物質であるアンモニアガスを吸着除去する能力を有し、1）下水処理由来の未利用リンの回収と、2）建設業から排出される廃石膏ボードのリサイクル、3）畜産業における悪臭問題という3つの課題を解決し、廃棄物の新たな価値創出に寄与するリサイクルシステムの実現可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、下水処理由来の未利用リンおよび建設廃棄物である肺石膏ボード、悪臭物質であるアンモニアガスの吸着除去に加え、フッ素排水の処理による一石三鳥のリサイクルプロセスの実現が可能であることが見出された。これまでのリサイクルの多くは、回収物を再び原料化することに重点が置かれていたため、高純度化を阻害する共存イオンなどの不純物は分離・除去する必要があった。しかし、本研究では、環境浄化資材の機能強化のために積極的に利用することで、資源・エネルギー・コストの過剰利用を抑える新しいリサイクルシステムの構築に寄与したと考える。

研究成果の概要（英文）：Calcium phosphate, such as calcium hydrogen phosphate dihydrate (DCPD) and hydroxyapatite (HAp), is synthesized from unused phosphorus resources generated from sewage treatment processes and gypsum powder obtained from waste gypsum board and construction waste. Fluorine ions in wastewater are used as a component to enhance the function of environmental purifiers. Synthesized fluorine apatite (FAp) can adsorb and remove ammonia gas, a malodorous substance, and is used to solve the following three problems: 1) Recovery of unused phosphorus generated in sewage treatment, 2) Reuse of waste from gypsum board in the construction industry, 3) Odor problems in the livestock industry. This study aims to create a recycling system that contributes to creating new value from waste.

研究分野：環境工学

キーワード：未利用リン資源 廃石膏ボード リン酸水素カルシウム二水和物（DCPD） ハイドロキシアパタイト（HAp） フッ素アパタイト（FAp） アンモニアガス吸着

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

リンは生物の生命維持に必須であるとともに、肥料や金属表面処理、食品添加物などの工業利用においても需要が高い元素である。しかし、日本では原料となるリンの全量を海外に依存しており、国内における長期的・安定的なリン資源の確保が懸念されている。このことから下水汚泥等の有機性廃棄物からのリン回収が盛んに研究されてきた。研究代表者らはこれまで下水汚泥焼却灰中のリンをハイドロキシアパタイト (HAp: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 等のリン酸カルシウム塩として回収することを検討してきた。この研究では焼却灰から得たリン酸抽出液中に不純物として含まれる Al 等の共存金属イオンを「分離・除去」するのではなく、「リン酸カルシウム合成の反応場」や「合成した HAp の機能性強化材」として積極的に利用し、工業的付加価値の高い機能性材料を開発することを目指し、結果、約 90% のリンが回収でき、合成した金属含有 HAp に高いフッ化物イオン除去効果があることを見出した。

一方、新築および解体工事に伴い約 109 万 t/年 (石膏ボード工業会調べ、2013) もの廃石膏ボードが排出されている。新築系廃石膏ボードはほとんどがボード原料として再利用されるが、解体工事で発生する解体系廃石膏ボードはその多くが埋立処分されるため、リサイクル用途の確立が望まれている。石膏ボードはボード用原紙で石膏 (硫酸カルシウム) をサンドイッチした構造をしており、リサイクルの際には石膏 (粉) とボード原紙に分離される。得られた石膏粉は地盤改良資材などへの用途が確立されつつあるが、石膏粉中に含まれる原料由来のフッ素化合物がリサイクルの障壁となっている。

また、畜産業における悪臭問題は畜産農家を悩ませる深刻な問題の一つである。畜産経営に起因する苦情発生件数の約 5 割が悪臭に関連している (農水省生産局畜産部調べ、2017)。近年、畜産経営の大規模化や住宅との混住化が進行し畜産業を取り巻く情勢が変化した結果、畜産業の悪臭問題が再び注目されている。これまでに様々な悪臭対策が講じられているが、悪臭苦情数低減には結びついていない。

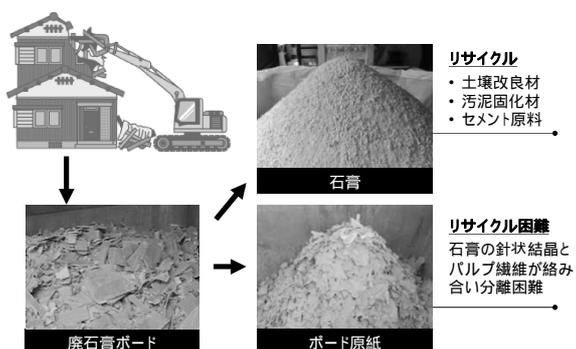


図1 廃石膏ボードリサイクルの現状

2. 研究の目的

下水処理プロセス等で発生する未利用リン資源と廃石膏粉から HAp 等のリン酸カルシウムを合成し、かつ、フッ素化合物を悪臭吸着機能強化剤として逆に活用することで、畜産業などから生じる悪臭の低減に寄与する環境浄化資材の開発を行う。これにより、1) 下水処理プロセスから生じる有機性廃棄物中の有用資源であるリンの回収と、2) 建設業から排出される廃石膏ボードのリサイクル、3) 畜産業などの悪臭問題という3つの課題を同時に解決することが期待でき、一石三鳥を狙った廃棄物の新たな価値創出に寄与するアップグレードリサイクルシステムを創出することを研究目標とした。

3. 研究の方法

(1) 石膏粉からのリン酸カルシウム合成

石膏粉からのリン酸カルシウム塩の合成は試薬石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を水に懸濁させた懸濁液を攪拌混合しながら、リン酸イオンを含む種々の pH の水溶液を添加することにより行なった。リン酸溶液の添加量は石膏のカルシウムと Ca/P 比が 1.67 となる量に調整した。液中の pH を経時的に計測し、攪拌混合終了後の懸濁液は吸引ろ過により固液分離した。液相中のカルシウム、リン、硫黄濃度は誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) で測定した。固相については、乾燥後粉末 X 線回折装置 (XRD) により構成相を評価した。また固相を硝酸で溶解し、その溶液を ICP-AES で分析し、得られた結果から固相中のカルシウム、硫酸、リン酸イオンの組成比を求めた。

(2) 石膏粉から得られた固相のフッ化物イオンとの反応性評価

前項にて得られた固相のフッ化物イオンとの反応性の評価を行った。フッ化物イオンを含む溶液に前項の方法で得られた固相を加え、振盪装置で 24 時間振盪した。反応後の固相と液相を前項と同様の手法で吸引ろ過にて分離し、同様の手法で固相および液相の評価を行った。

(3) フッ化物イオン処理後に得られた固相の機能性評価

フッ化物イオン処理で得られた固相のアンモニアガスの吸着能について評価を行った。ポリフッ化ビニル製のガスサンプリングバッグに試料粉末を入れ、アンモニアガスを含む窒素ガスを導入し、アンモニアガスと試料粉末とを接触させた。種々の時間経過後、ガス検知管によりアンモニアガス濃度を測定した。

(4) DCPD および HAp の複合材料の合成

(1) の実験操作においてリン酸塩溶液添加終了後 1 時間攪拌した後, 1 mol/L KOH を用いて種々の時間をかけて pH を 11 まで上昇させた。pH を変化させる条件としては, pH を変化させずに固相を回収する条件 1, 溶液の pH を 11 に急激に変化させる条件 2, pH を徐々に変化させる条件 3 の 3 つを検討した。反応後, 吸引ろ過により得られた液相と固相の分析を行った。

(5) DCPD および HAp 複合材料によるフッ化物イオンとの反応性評価

前項で得られた固相のフッ化物イオンとの反応性の評価を行った。フッ化物イオンを含む溶液に, 固相を添加して攪拌し, フッ化物イオン濃度を連続測定した。

4. 研究成果

(1) 種々の pH のリン酸溶液と石膏粉から得られる生成物の評価

石膏との反応で得られる固相の組成にリン酸溶液の pH が与える影響について検討した。図 2 は石膏添加による液中のリン酸イオン回収率を示す。初期 pH が中性付近ではリン酸回収率は約 50% なのに対し, 初期 pH がアルカリ性付近ではリン酸回収率は約 80%, 初期 pH を強アルカリまで変化させるとリン酸回収率は約 100% にまで上昇した。

得られた固相の構成相を XRD により評価した結果, 初期 pH が 12 の強アルカリ領域で反応させた固相では HAp に帰属する回折ピークが見られた。一方, 初期 pH が 7 から 11 の弱アルカリ領域で石膏と反応させた固相では, リン酸水素カルシウム二水和物 (DCPD: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) あるいは石膏に帰属する回折ピークが見られた。DCPD と石膏の主要な回折角はほぼ一致しているが判別が困難だが, DCPD と石膏を加熱処理することで結晶水が離脱し, 回折ピークが重ならないリン酸水素カルシウム (DCPA: CaHPO_4) と半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) として判別できる。このことを利用し, 熱処理を行った固相を XRD で評価した結果を図 3 に示す。初期 pH7 から 11 の固相すべてに DCPA と半水石膏に帰属する回折ピークが見られたことから, 加熱処理前の固相は DCPD と二水石膏の混合物であることがわかった。また, 回折ピーク強度比がそれぞれの試料で異なることから固相中の DCPD の存在量が異なることが考えられる。そこで固相中の石膏と DCPD あるいは HAp の割合をしらべるために固相を硝酸中に溶解し ICP-AES にて液中のカルシウム, リン, 硫酸濃度を測定した。その結果, リン酸イオン溶液の初期 pH によって石膏と DCPD または HAp の割合が変化した。以上の結果より, リン酸イオン溶液の初期 pH を変化させることで石膏から DCPD や HAp の選択的合成が可能であるだけでなく, 石膏と DCPD または HAp の割合を任意に制御できることがわかった。

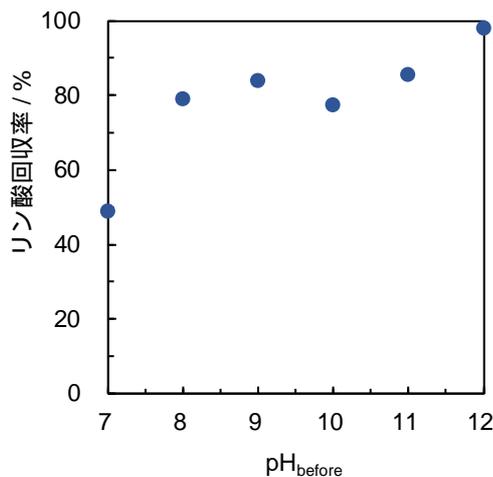


図2 石膏粉添加によるリン酸イオン回収率

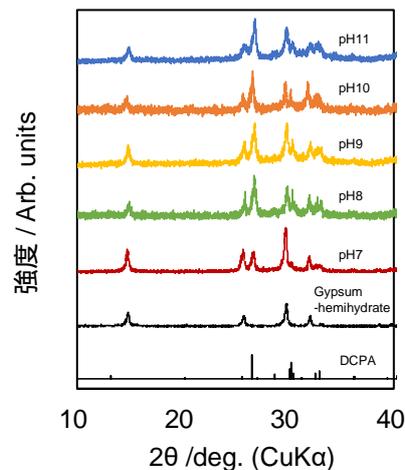


図3 固相のX線回折パターン

(2) 合成した固相のフッ化物イオン反応性評価

これまでの研究において DCPD が水溶液中の微量のフッ化物イオンを過剰な薬剤を添加せずに安定な鉱物であるフッ素アパタイト (FAP: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) として不溶化できることが明らかになっており, 各 pH リン酸イオン溶液と石膏から合成した DCPD にも同様の効果が見られることが期待できる。このことを検証するため, フッ化物イオンを含む溶液に得られた固相を加えて 24 時間振盪し, 液中のフッ化物イオン濃度を測定した。図 4 より, リン酸イオン溶液の初期 pH が 7 から 11 において得られた DCPD と石膏の混合物については pH が高くなるにつれてフッ化物イオン除去量が上昇傾向にあり, HAp が得られた pH12 では除去量が減少していることがわかった。つまり, HAp より DCPD と石膏混合物の DCPD の割合が多い方がより多くのフッ化物イオンを除去できることを示している。したがって, 石膏を用いて排水中リン酸イオンを処理する際は, 石膏からより多くの DCPD が得られる初期 pH が 10 から 11 の条件下で処理を行うことで, 高いフッ素排水処理効率が期待できる。フッ化物イオンと反応させた固相は, FAP に帰属できる回折ピークが

みられた。石膏と排水中リン酸イオンから得られた固相は、排水中のフッ化物イオンと反応して安定な鉱物である FAp を生成した。

(3) 得られた FAp の機能性評価

石膏によって下水処理に伴う排水中のリン酸イオンを処理することで DCPD が得られ、得られた DCPD を用いて排水中のフッ化物イオンの処理が可能であることが示された。排水処理においては処理に伴って排水中有害物質を含むスラッジが多量に発生する。このスラッジは通常産業廃棄物として処理されるため、その処理コストが水処理操作の処理コストに直接反映される。そこで、得られた FAp を他の用途に転用できれば、これらすべてのプロセスからの廃棄物発生を低減できる可能性が期待される。FAp に類似した HAp はホルムアルデヒドや悪臭物質であるアンモニアを吸着できることが報告されていることを参考にして、得られた FAp によるアンモニアガス吸着能を評価した結果を図 5 に示す。DCPD から得られた FAp は、HAp 由来の FAp に対してより多くのアンモニアガスを吸着できている。以上より、石膏をもちいて排水中のリン酸イオンおよびフッ化物イオンをそれぞれ処理して得られたスラッジを悪臭吸着体として利用できることが見いだされた。

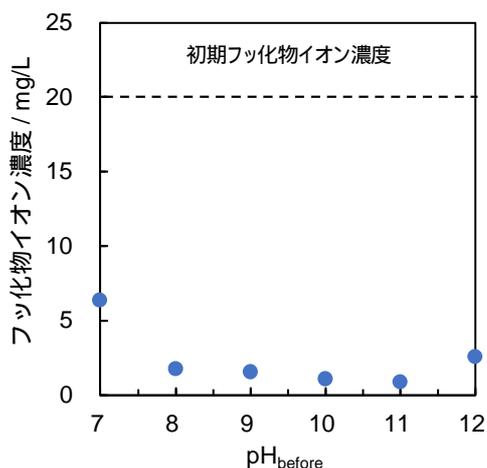


図4 固相と反応後のフッ化物イオン濃度

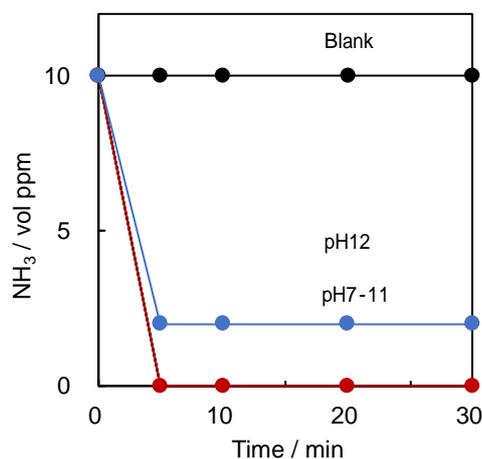


図5 固相のアンモニア吸着能評価

(4) DCPD および HAp の複合材料の合成

(1) の結果から、石膏を初期 pH7 から 11 のリン酸塩水溶液で処理することで DCPD が選択的に得られることがわかった。反応後の溶液の pH は 6 付近まで変化していた。そこで、石膏を pH9 のリン酸塩溶液で処理した後、pH をアルカリ領域にシフトさせ、DCPD 粒子表面に HAp 粒子を形成する試みを行った。図 6 は、pH シフトによる処理後の液相中のカルシウム、リン酸、硫酸の含有量を示したものである。図より、DCPD 合成後の pH シフトにより、リン酸濃度が減少した。条件 2, 3 では、溶液中のリン酸は全て固相に移行した。リン酸塩を固相に回収することに成功した。図 7 は、固相の粉末 XRD パターンを示す。条件 1 の固相では、DCPD と石膏に帰属する回折ピークを示した。一方、条件 2 および 3 の固相では、HAp に帰属する回折ピークを示した。さらに、固相の FT-IR スペクトルを DCPD および HAp、石膏のスペクトルと比較した。条件 1 の IR スペクトルは DCPD 試薬の IR スペクトルと類似していたが、条件 2 および 3 の IR スペクトルは HAp と DCPD の両方の特性を示していた。これらの結果から、pH をアルカリ性域にシフトさせることで溶液中に残存するリン酸イオンと石膏中のカルシウムイオンから HAp が生成されることがわかった。したがって、石膏から DCPD を合成した後の pH を高い pH 領域にシフトさせることが、DCPD 粒子表面への HAp 粒子の複合化に有効であることがわかった。

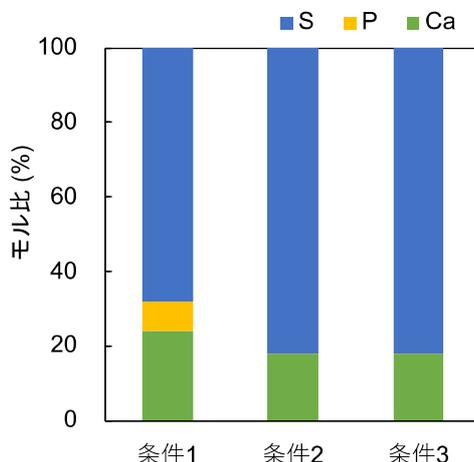


図6 液相中の各イオンの存在割合

(5) DCPD および HAp 複合材料によるフッ化物イオンとの反応性評価

石膏を原料とした DCPD-HAp 複合材料のフッ化物イオンに対する反応性を検討した。DCPD とフッ化物イオンの反応には数時間の誘導期間(ラグタイム)があり、フッ化物イオン濃度は変化しない。ラグタイムの短縮はフッ化物イオンに対

する試料の反応性が向上したことを反映していると考えられる。図 8 は、各条件で得られた固相を添加した後のフッ化物イオン濃度の変化を表しており、条件 2 および 3 で処理した試料の反応にはラグタイムがないことがわかる。これらの試料は少量の HAp を含んでおり、DCPD と HAp 粒子を複合化することでフッ化物イオンに対する反応性が向上した。石膏由来の DCPD-HAp 複合体とフッ化物イオンを反応させて得られた固相の構成相を XRD により評価した結果、すべての条件で FAp に帰属する回折ピークが観察された。

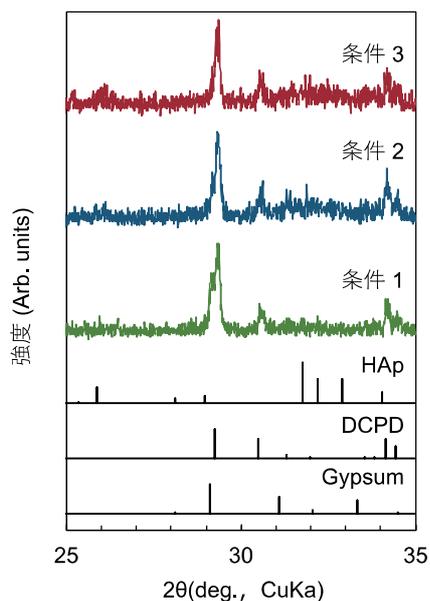


図 7 DCPD および HAp 複合材料の X 線回折パターン

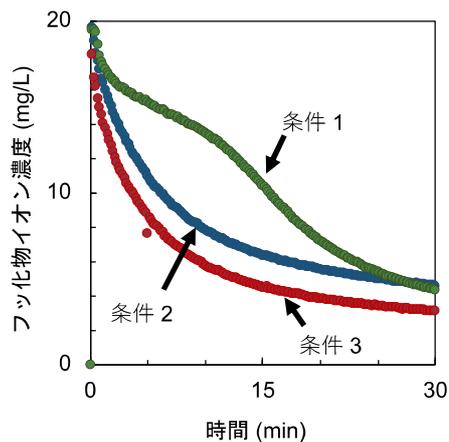


図 8 各条件で得られた固相とフッ化物イオンとの反応時間

以上の結果より、建設廃棄物である廃石膏ボード、下水汚泥由来の未利用リン、フッ素を含む排水、悪臭物質であるアンモニアの吸着除去が期待でき、一石三鳥のリサイクルプロセスの実現が可能であることが見出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Takamatsu, F. Ninomiya, Y. Amamiya, S. Noguchi, M. Tafu	4. 巻 130(1)
2. 論文標題 Enhanced reactivity of apatite composite derived by phosphate treatment of gypsum with fluoride ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 113-117
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.21105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 二宮冬, 高松さおり, 袋布昌幹, 雨宮佑馬, 豊嶋剛司	4. 巻 28
2. 論文標題 セッコウによる排水中リン酸イオンの資源化とフッ素排水処理への利活用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan	6. 最初と最後の頁 3-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 F. Ninomiya, M. Tafu, S. Takamatsu, T. Toshima
2. 発表標題 Effect of impurities on properties of calcium phosphates from unused phosphate and calcium resources
3. 学会等名 GFMAT2/ B104（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F. Ninomiya, M. Tafu, N. Sasakawa, S. Takamatsu, A. Iwaori, T. Toshima
2. 発表標題 Utilization of waste gypsum board for wastewater treatment by using phosphate treatment
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二宮冬, 広野羽奏, 袋布昌幹, 高松さおり
2. 発表標題 廃石膏ボードを用いた未利用リン資源の回収と回収物の機能性評価
3. 学会等名 (一社) 廃棄物資源循環学会 春の研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	豊嶋 剛司 (TOSHIMA Takeshi) (60447076)	富山高等専門学校・その他部局等・准教授 (53203)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------